

ристическими максимумами на 610 и 810 нм. При варьировании кислотности среды в системе Co(II)-nta в условиях избытка лиганда происходит последовательное образование темно-розовых моно- и бискомплексонатов, устойчивых при $\Delta\text{pH}=3,0-7,1$ и $9,2-11,2$ соответственно. Для атома ванадия в оксоформе характерна высокая электрофильность, что позволяет отнести катион оксованадия (IV) к группе «жестких кислот» теории ЖМКО Пирсона и обуславливает склонность этого комплексообразователя к О-координации комплексообразующих реагентов с образованием термодинамически устойчивых комплексов. Поэтому хелатирование оксованадия (IV) анионами nta происходит даже в сильноокислых средах ($\text{pH}=0-1,4$) с формированием координационно насыщенного интенсивно голубого бискомплексоната, существующего в интервале pH растворов от 1,4 до 7,2. Последующее увеличение щелочности растворов, приводит к гидролитическому разложению хелата с выделением в твердую фазу гидроксоформ ванадила. Мольное соотношение комплексообразователь:лиганд в координационной сфере исследуемых нитрилотриацетатов кобальта (II) и оксованадия (IV) установлен с применением метода насыщения. Для моделирования процессов комплексообразования и расчета характеристик реакций и образующихся в растворе координационных частиц использовали метод Россотти. Численные значения логарифмов констант устойчивости депротонированных комплексных ионов составов $[\text{Conta}]^+$, $[\text{Co(nta)}_2]^{4+}$ и $[\text{VO(nta)}_2]^{4+}$ составили соответственно 10,48, 14,3 и 11,65. Полученные величины хорошо согласуются с литературными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант № 13-03-97059)

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$

Барыкина Ю.А., Каймиева О.С., Морозова М.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д.19

Электродные материалы должны обеспечивать электронную проводимость и высокую каталитическую активность по отношению к топливному окислению и восстановлению кислорода, обладать подходящей микроструктурой для того, чтобы избежать транспортных ограничений. Более того, все компоненты электрохимической ячейки должны быть химически и термодинамически совместимы, стабильны в условиях их производства и работы, должны иметь минимальную разницу термиче-

ского расширения между электродом и электролитом. Такими свойствами обладают соединения на основе кобальтита лантана LaCoO_3 .

Целью настоящей работы является синтез, исследование структурных и транспортных свойств подобной системы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$, где в качестве допанта на позицию лантана выбран Bi^{3+} .

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$ ($x=0.0-0.5$) синтезированы по стандартной керамической технологии и с использованием цитратно-нитратного метода. В качестве исходных веществ брали Bi_2O_3 , La_2O_3 , Co_3O_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Конечная температура синтеза составила $1100-1200^\circ\text{C}$. Методом РФА установлены области гомогенности синтезированных образцов. Кристаллическая структура соединений описана в рамках ромбоэдрической модификацией (Пр. гр. $R-3C$). Рассчитаны параметры элементарных ячеек. Построены их концентрационные зависимости.

Методом лазерной дифракции (SALD-7101 Shimadzu) выполнено определение размеров зерен порошков. Размеры зерен находится в пределах $0.5-50$ мкм. Средний размер частиц составляет $5-10$ мкм для растворного метода синтеза, $10-15$ мкм – цитратно-нитратного. ТГ/ДСК исследование (STA 409 Luxx NETZSCH) проведено в температурном интервале $25-1000^\circ\text{C}$.

Для дальнейшего изучения свойств синтезированных образцов порошки были спрессованы и спечены в брикеты. Объемная плотность брикетов определена методом гидростатического взвешивания. Исследование морфологии поверхности спеченного брикета и локального химического состава $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{CoO}_{3\pm\delta}$, полученного через жидкие прекурсоры, выполнено с использованием РЭМ JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300.

Электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии, в режиме охлаждения в температурном интервале $800-200^\circ\text{C}$. Построены температурные зависимости электропроводности в координатах $\lg(\sigma T) - 1/T$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00953-а.